

Zusammenhang zwischen thermischer und kalorischer Zustandgleichung

$$dS = \frac{1}{T} dU - \sum_i \frac{a_i}{T} dA_i$$

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial A_i} \left(\frac{1}{T} \right) = \frac{\partial^2 S}{\partial A_i \partial U} = \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial A_i} = \frac{\partial}{\partial U} \left(\frac{-a_i}{T} \right)$$

Wir betrachten jetzt speziell ein Gas, d.h. $A_1 = V; a_1 = -p$ und führen intensive Größen ein:

$$\text{mit } s = \frac{S}{N} \quad u = \frac{U}{N} \quad v = \frac{V}{N}$$

$$(*) \quad ds = \frac{1}{T} du + \frac{p}{T} dv$$

$$u = u(v, t) \quad \Rightarrow \quad du = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv$$

$$\Rightarrow Tds = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + p \right] dv$$

Andererseits folgt aus $(*)$

$$Tds = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v dT + T \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T dv$$

Koeffizientenvergleich liefert schliesslich

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v \quad \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + p \right]$$

Gleichheit der zweiten Ableitungen von s bedeutet somit für ein Gas

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v \right)_T &= \left(\frac{\partial}{\partial v} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v \right] \right)_T \\ &\stackrel{!}{=} \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T \right)_v = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left\{ \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + p \right] \right\} \right)_v \\ \text{d.h.} \quad \frac{1}{T} \cancel{\frac{\partial^2 u}{\partial v \partial T}} &= -\frac{1}{T^2} \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + p \right] + \cancel{\frac{1}{T} \frac{\partial^2 u}{\partial T \partial v}} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p}$$

dies gibt einen Zusammenhang zwischen thermischer $p = p(V, T)$ und kalorischer Zustandsgleichung $U = U(V, T)$ des Gases.